

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-157062

(43)Date of publication of application : 17.06.1997

(51)Int.Cl.

C04B 38/04  
B01D 39/20  
B01D 71/02  
C04B 41/91  
C23F 1/00  
// C23C 14/06  
C23C 14/34

(21)Application number : 07-336036

(71)Applicant : AGENCY OF IND SCIENCE & TECHNOL  
FINE CERAMICS GIJUTSU KENKYU  
KUMIAI

(22)Date of filing : 29.11.1995

(72)Inventor : KIKUTA KOICHI  
KONDO SHINJI  
HIRANO SHINICHI

(54) POROUS CERAMIC FILM AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide ceramic filters having various compositions, each of which is provided with one-dimensional through-pores low in pressure drop and is appropriately used for separating molecules or fine particles.

SOLUTION: This ceramic film is provided with one-dimensional through-pores each of which extends from one surface of the film to the other and has a pore size of a few nanometers, and produced on a substrate made of glass, a ceramic material, plastic material or heat-resistant metal by forming a composite film consisting of a ceramic phase and a metallic phase with a vapor growth method and then, removing the metallic phase in the composite film with an etching method. Thus, the objective porous ceramic film provided with one-dimensional through-pores each having a pore size of the order of a few nanometers can be synthesized with good reproducibility. Also, by forming such ceramic films on various substrates, ceramic filters each of which shows an excellent function capable of separating molecules or fine particles each having a size of a few nanometers can be manufactured.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 29.11.1995

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 04.08.1999

[Kind of final disposal of application other than the

**BEST AVAILABLE COPY**

examiner's decision of rejection or application

converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3135110

[Date of registration] 01.12.2000

[Number of appeal against examiner's decision of rejection] 11-13890

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] 01.09.1999

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-157062

(43)公開日 平成9年(1997)6月17日

(51)IntCl <sup>9</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 4 B 38/04			C 0 4 B 38/04	B
B 0 1 D 39/20			B 0 1 D 39/20	D
71/02	5 0 0		71/02	5 0 0
C 0 4 B 41/91			C 0 4 B 41/91	Z
				B

審査請求 有 請求項の数 5 F D (全 9 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平7-336036

(22)出願日 平成7年(1995)11月29日

(71)出願人 000001144

工業技術院長

東京都千代田区霞が関1丁目3番1号

(74)上記1名の復代理人 弁理士 須藤 政彦 (外1名)

(71)出願人 595167889

ファインセラミックス技術研究組合

東京都港区虎ノ門3丁目7番10号

(74)上記1名の代理人 弁理士 須藤 政彦

(72)発明者 菊田 浩一

愛知県豊明市新栄町四丁目183番地

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 多孔質セラミックス膜とその製造方法

(57)【要約】

【課題】 分子や微粒子を分離するために好適に使用される、圧力損失の少ない一次元貫通気孔を有する様々な組成のセラミックスフィルターを提供する。

【解決手段】 膜の一方の表面からもう一方の表面に一次元的に貫通するナノメートルサイズの気孔を有する多孔質セラミックス膜であって、多孔質セラミックス膜がガラス、セラミックス、プラスチック又は耐熱金属の基板上に形成されていることを特徴とする多孔質セラミックス膜。さらに、気相成長法によって基板上にセラミックス相と金属相からなる複合膜を形成し、次いで複合膜中の金属相をエッチングで除去することを特徴とする膜の一方の表面からもう一方の表面に一次元的に貫通するナノメートルサイズの気孔を有する多孔質セラミックス膜の製造方法。

【効果】 ナノメートルオーダーの細孔径の一次元貫通孔を有する多孔質セラミックス膜を再現性良く合成することが可能となる。また、様々な基板上に形成することによって、ナノメートルサイズでの分離機能を発現させることができる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 気相成長法によって成膜したセラミックス相と金属相からなる複合膜中の金属相を除去して得られる、膜の一方の表面からもう一方の表面に一次元的に貫通するナノメートルサイズの気孔を有する多孔質セラミックス膜であって、当該多孔質セラミックス膜がガラス、セラミックス、プラスチック又は耐熱金属の基板上に形成されていることを特徴とする多孔質セラミックス膜。

【請求項2】 前記多孔質セラミックス膜が金属酸化物、金属炭化物及び金属ホウ化物から選ばれる一種以上の化合物である請求項1記載の多孔質セラミックス膜。

【請求項3】 前記多孔質セラミックス膜を支持する基板が多孔質体である請求項1又は2記載の多孔質セラミックス膜。

【請求項4】 前記一次元的に貫通する気孔の平均孔径が5～100ナノメートルである請求項1記載の多孔質セラミックス膜。

【請求項5】 気相成長法によって基板上にセラミックス相と金属相からなる複合膜を形成し、次いで複合膜中の金属相をエッチングで除去することを特徴とする膜の一方の表面からもう一方の表面に一次元的に貫通するナノメートルサイズの気孔を有する多孔質セラミックス膜の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、多孔質セラミックス膜とその製造方法に関する。さらに詳しくは、本発明は、分子や微粒子を分離するために好適に使用される、圧力損失の少ない一次元貫通気孔を有する様々な組成の多孔質セラミックス膜と当該多孔質セラミックス膜を再現性良く製造する方法に関する。本発明の多孔質セラミックス膜は、ナノメートルサイズでの分離機能を発現することから、各種の分子や微粒子の分離手段等として有用である。

## 【0002】

【従来の技術】高温のガスや腐食性の液体中に含まれる分子や微粒子を分離することを目的とする耐熱性と耐食性に優れたセラミックスフィルタが開発されている。多孔質セラミックス体もしくは多孔質セラミックス膜を製作する方法としては、セラミックス原料粉体を焼結し、セラミックス体が緻密化する過程で形成される開放気孔（セラミックス体の表面に開口する連通気孔）をそのまま利用する方法が多く採用されている（特開平7-8729号公報）。しかしながら、このようにして作製したセラミックス体やセラミックス膜では細孔径のサイズを揃えることが難しく、かつナノメートルオーダーの細孔を再現性良く作製するのが難しいという問題があった。

【0003】ナノメートルオーダーの揃った細孔径を有する多孔体を再現性良く作製する試みとして、ソル・ゲ

ル法とスピノーダル分解を組み合わせた手法で多孔質シリカが作製されているが（Nakanishi et al., "Ceramic Transactions, Porous Materials", The American Ceramics Society, 51-60 (1992)）、この場合にはシリカ相が網目状に繋がった組織が形成され、細孔の形状は不規則でその方向はランダムである。

【0004】このように、細孔の形状が不規則でその方向が無配向であると、濾過方向に移動する分子や粒子を散乱して移動を妨げるセラミックス部分が多く存在することから圧力損失が発生する問題があった。

【0005】上記の問題を解決するため、細孔径がナノメートルサイズで、しかも、一次元的に貫通する細孔（以下、一次元貫通気孔ということがある）を有するセラミックス膜の開発が試みられている。その代表的な例として、アルミニウムの陽極酸化による多孔質アルミナ膜がある（特公平6-37291号公報）。アルミニウムの陽極酸化で作製された膜は、その作製条件によって細孔径が数ナノメートルから数十ナノメートルの範囲で制御でき、また膜の組成がアルミナであるため、相当の耐熱性と耐食性が期待できるという利点がある。しかし、陽極酸化による多孔質アルミナ膜の場合、金属アルミニウム箔や厚さのあるアルミニウム板の電解液中での陽極酸化を利用するという原理上の制約から、得られる膜が常温付近でのみ安定な無定形のアルミナに限られ、また、基板としてアルミニウム板しか選べないという欠点がある。

【0006】上記陽極酸化による多孔質アルミナ膜の欠点を補う方法として、陽極酸化で作製した多孔質アルミナ膜を鋳型として用い、ポリマーメンブレンに細孔パターンを転写する方法が試みられている（益田ら；日本セラミックス協会、1995年春期年会予稿、p4853F4 01）。しかし、この場合には陽極酸化による多孔質アルミナ膜の構造を転写する材料が有機物に限られており、また膜構造を転写したメンブレンを他の基板上に密着させて新たな複合膜とするのが難しいという欠点がある。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、従来技術が有する前述の欠点を解消し、ガス分離膜や触媒に利用可能なナノメートルサイズの一次元貫通気孔を持つ多孔質セラミックス膜を多様なセラミックス材料（金属酸化物、金属炭化物又は金属ホウ化物等）で提供することにある。さらに、各種の多孔質セラミックス膜をガラス、セラミックス、プラスチックあるいは耐熱金属からなる緻密質又は多孔質の基板上に形成した新規な複合膜を提供することと、このようなセラミックス膜を再現性良く製造する方法を提供することにある。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、前記の課題を解決すべくなされたものであり、本発明の多孔質セラミ

10

20

30

40

50

ックス膜は、気相成長法によって成膜したセラミックス相と金属相からなる複合膜中の金属相を除去して得られる、膜の一方の表面からもう一方の表面に一次的に貫通するナノメートルサイズの気孔を有する多孔質セラミックス膜であって、当該多孔質セラミックス膜がガラス、セラミックス、プラスチック又は耐熱金属の基板上に形成されていることを特徴とする。本発明による好ましい多孔質セラミックス膜は、前記の多孔質セラミックス膜を構成する物質が金属酸化物、金属炭化物及び金属ホウ化物から選ばれた少なくとも一種の化合物である。本発明の他の好ましい多孔質セラミックス膜は、前記多孔質セラミックス膜を支持する基板が多孔質体である。本発明の他の好ましい多孔質セラミックス膜は、前記一次的に貫通する気孔の平均孔径が5～100ナノメートルである。本発明の多孔質セラミックス膜の製造方法は、気相成長法によって基板上にセラミックス相と金属相とからなる複合膜を形成し、次いで複合膜中の金属相をエッチングで除去することを特徴とする。

【0009】

【発明の実施の形態】 続いて、本発明についてさらに詳細に説明する。すなわち、本発明の多孔質セラミックス膜は二段階のプロセスで作製される。第一段階ではスパッタ法などの気相成長法を用いて金属とセラミックス材料（金属酸化物、金属炭化物あるいは金属ホウ化物）がナノメートルスケールで混在した膜を作製する。このとき、用いる金属相とセラミックス材料の混合比及び成膜条件を制御することにより柱状に成長した金属相のまわりをセラミックス材料が取り囲んだ微細組織が形成される（図1）。本発明においては、金属相の粒径により孔径を変化させることが可能である。この場合、金属相の平均粒径は金属相とセラミックス相の体積分率及び成膜条件（基板温度、スパッタ時の残留ガス圧力等）により、およそ5～500nmの範囲で変えることができる。また、セラミックスフィルター部分として残留する粒界相の厚みは金属相とセラミックス相の体積分率で変化させることができる。従って、膜を作製する場合のパラメーターとして膜組成と成膜条件を独立に変えることが可能であり、粒界相の平均の厚みはおよそ1～50nm程度で変化させることができる。図1において暗く見える部分がCo結晶粒であり、白い網目状の部分がCo結晶粒の粒界に析出したSiO<sub>2</sub>の部分である。Co結晶粒の平均粒径は約12nm、SiO<sub>2</sub>、粒界層の幅は約2nmである。これと類似の膜構造は、例えば、ハード磁気ディスクの磁性膜でCo-Pt系合金とSiO<sub>2</sub>の混合系で実現している（特願平7-51410号）。引き続き、第二段階で酸あるいはアルカリを用いて金属部分を除去することにより最終的に一次元の貫通気孔を有する多孔質セラミックス膜が得られる。本発明の多孔質セラミックス膜を多孔質セラミックス基板上に形成する手順の概略図を図2に示す。図中、(a)は多孔質セラ

ミックス基板の断面図、(b)はセラミックス基板上に金属膜を形成した状況（基板表面の細孔は金属で充填される）、(c)はセラミックス基板表面が現れるまで表面を研磨した状態、(d)は(c)で得られた膜の上に本発明の金属・セラミックス複合膜を形成した状態、(e)は酸によるエッチングで金属を溶出した後の状態、をそれぞれ示す。

【0010】 第一段階で用いられる気相成長法としては、スパッタ法、蒸着法、CVD法、レーザーアブレーション法あるいは分子線エビタキシー法などが考えられるが、量産性や大面積成膜の可能性を考慮してスパッタ法を用いることが好ましい。

【0011】 金属とセラミックス材料の組み合わせとしては、金属とセラミックス材料が成膜時に相分離を起こす組み合わせであれば良い。本発明においては、柱状に成長する金属相をエッチング後の細孔部分に、柱状に成長した金属相の粒界部分に析出したセラミックス相を残留相として利用するため、金属相としては柱状に成長し易い金属であって、酸・アルカリに容易に溶解し、酸素、炭素、ホウ素との結合エネルギーが小さく還元され易い金属又は合金が好ましい。実用的にはスパッタ時の取り扱いの容易さを考慮し、V、Cr、Mn、Ni、Fe、Co、Cu、Znなどの3d遷移金属及びそれらを主成分とする合金、Mgなどのアルカリ土類金属及びそれを主成分とする合金から選ばれる一種以上が好適である。その他、Al、In、Sn及びPbなどが利用可能である。残留相として利用するセラミックス相としては、アルミナ、ムライト、コーディエライト、スピネル、ゼオライト、フォルステライトなどの酸化物、炭化ケイ素、炭化チタン、炭化ジルコニウムなどの炭化物、ホウ化チタン、ホウ化ジルコニウム、炭化ホウ素などのホウ化物から選ばれる一種以上が好適に利用できる。

【0012】 スパッタ法等によって上記金属とセラミックスの複合膜を成膜する場合、金属のターゲットの上に金属酸化物、金属炭化物、金属ホウ化物などのセラミックス材料の小片を置き複合ターゲットとして用いることができる。さらに好ましくは、成膜後の膜内部での組成のばらつきを小さくするため、ターゲット作製時に粉末冶金的方法によって均一に混合した複合材料を用意する。

【0013】 上述のような多孔質セラミックス膜を製造する際に用いる基板は、ガラス、セラミックス、プラスチック及び耐熱金属から選ぶことができ、さらに緻密な基板でなく多孔質の基板を用いることも可能である。基板に用いる耐熱金属としては、Fe、Ni、Cr、Vなどからなるステンレスやハステロイなどの耐酸化性の合金が好適である。図2は、一例として、多孔質セラミックス基板を用いて成膜する方法を示したものである。すなわち、平均孔径数ナノメートルから数十ミクロンメートルのセラミックス多孔体の表面に金属あるいは樹脂

を含浸した状態でその表面を研磨し、平滑な表面を形成する。次いで、この表面を水、界面活性剤、有機溶媒等を用いて洗浄し、これを基板としてその上にスパッタ膜を形成する。このとき、含浸する金属あるいは樹脂としては上記金属ターゲットの材料と同一のエッチング条件で取り除けるものを使用するのが好ましい。

【0014】次に、得られた複合膜中の金属成分を酸又はアルカリ溶液でエッチング処理して取り除く。このエッチング処理で用いる酸としては、硫酸、塩酸、硝酸、シュウ酸、酢酸などを用いることができ、溶出すべき金属の種類によって適宜選ぶことが好ましい。最初の成膜プロセスによって形成されるセラミックス部分はアモルファスあるいは結晶化の程度の低いものが多いため、十分に希釈された溶液を用いて弱いエッチング条件でエッチングすることが好ましい。例えば、金属成分としてCoを用い、セラミックス成分としてSiO<sub>2</sub>を用いる場合、0.003規定の硝酸水溶液を用い、毎秒0.3ナノメートルのエッチング速度で処理することが好ましい。

【0015】以上述べたように、本発明の多孔質セラミックス膜の製造方法は、多孔質セラミックス膜を形成する際に金属とセラミックスの複合膜を気相成長法で作製し、次いでエッチングによって金属相を除去する方法を組み合わせることを特徴としており、新規な構造と組成を有する種々の多孔質セラミックス膜を提供しうるものである。本発明の多孔質セラミックス膜は、ナノメートルサイズでの分離機能を発現させることが可能であり、分子や微粒子を分離するためのフィルターなどとして有用である。本発明の多孔質セラミックス膜は、細孔径と粒界相の幅を独立に制御すること（特に、粒界相の幅を厚くすること）が可能であり、この点で、従来の陽極酸化アルミナ膜などと本質的に異なるものである。

【0016】

【作用】本発明では、スパッタ法などの成膜法により、金属とセラミックス（金属酸化物、金属ホウ化物、金属炭化物）からなる化学的耐久性の異なる二相がナノメートルオーダーで混在する複合膜を形成し、次いで酸エッチング等により金属部分のみを取り除いてセラミックス部分を残留せしめることにより、圧力損失の少ない一次元貫通気孔を有する多孔質セラミックス膜を合成することが可能となる。すなわち、成膜条件を適切に制御することによって主要な膜成分の一つである金属相を柱状に成長させ、その粒界にセラミックス材料を析出させ、さらに金属相をエッチングで除くことによってナノメートルオーダーの細孔径の一次元貫通気孔を有する多孔質セラミックス膜を得ることが可能となる。

【0017】また、酸エッチングする前の複合膜はスパッタ法等によって形成するため、膜を支持する基板には金属、ガラス、セラミックス、プラスチックなど多

【0018】

【実施例】以下に本発明を実施例によって具体的に説明する。

#### 実施例1

厚さ1.2mmのソーダライムガラス基板上に金属CoとSiO<sub>2</sub>の2相からなる複合薄膜を形成した。スパッタには、直径6インチの金属Coターゲット上に1cm角のSiO<sub>2</sub>ガラスチップを置いた複合ターゲットを用いた。このとき、ターゲットの片面の全表面積のうち20%を占めるようにSiO<sub>2</sub>ガラスチップの量を調節した。真空槽を $5 \times 10^{-6}$ Torrまで排気したのちにArガスを導入し、真空槽内部のガス圧が $2 \times 10^{-3}$ TorrとなるようにArガスの流量を調節し、600Wの高周波を入力してプラズマを発生させた。このときの成膜速度はおおよそ1nm/secであり、成膜時には基板加熱やバイアス電圧の印加は行わなかった。

【0019】成膜した複合薄膜の構造を図1の透過型電子顕微鏡写真に示す。図1はガラス基板を研削して取り除き、さらに複合膜をイオン研磨して薄くし、膜面に垂直な方向から見た拡大写真である。この写真では、平均粒径12nmのCo結晶粒子が柱状に成長しており、粒界にアモルファスにSiO<sub>2</sub>が析出している。

【0020】次に、上記の方法で作製した膜厚50nmの複合膜を0.003規定の硝酸水溶液に5分間浸漬してCo相を溶解除去した。図3はこのCo相を溶解除去した後の膜を走査型電子顕微鏡で観察した拡大写真である。Co相がほぼ完全に溶出し、粒界のSiO<sub>2</sub>がメッシュ状に残留していた。図4にこのようにして得られたセラミックス膜の拡大、斜視図の一例を示す。

#### 【0021】実施例2

実施例1と同様の手順で、厚さ1.2mmのソーダライムガラス基板上に金属CoとSiO<sub>2</sub>の2相からなる複合薄膜を形成した。スパッタには、直径6インチの金属Coターゲット上に1cm角のSiO<sub>2</sub>ガラスチップを置いた複合ターゲットを用いた。このとき、ターゲットの片面の全表面積のうち10%を占めるようにSiO<sub>2</sub>ガラスチップの量を調節した。真空槽を $5 \times 10^{-6}$ Torrまで排気したのちにArガスを導入し、真空槽内部のガス圧が $2 \times 10^{-3}$ TorrになるようにArガスの流量を調節し、600Wの高周波を入力してプラズマを発生させた。このときの成膜速度はおおよそ1nm/secであり、成膜時には基板の加熱やバイアス電圧の印加は行わなかった。

【0022】成膜した複合薄膜の構造は図1と非常に良く似たものであり、Coの結晶粒子が柱状に成長し、その粒界にアモルファスのSiO<sub>2</sub>が析出しており、この場合にはCo結晶の平均粒子径は約20nmと若干大きくなっていた。この膜厚50nmの複合膜を0.003規定の硝酸水溶液に5分間浸漬してCo相を溶解除去した。実施例1の場合と同様に、Co相がほぼ完全に溶出

し、粒界の $\text{SiO}_2$ がメッシュ状に残留していた。

### 【0023】実施例3

実施例1と同様の手順で、厚さ1.2mmのソーダライムガラス基板上に金属Coと $\text{SiO}_2$ の2相からなる複合薄膜を形成した。スパッタには、直径6インチの金属Coターゲットの上に1cm角の $\text{SiO}_2$ ガラスチップを置いた複合ターゲットを用いた。このとき、ターゲットの片面の全表面積のうち10%を占めるように $\text{SiO}_2$ 、ガラスチップの量を調節した。真空槽を $5 \times 10^{-6}$ Torrまで排気したのちにArガスを導入し、真空槽内部のガス圧が $2 \times 10^{-1}$ TorrになるようにArガスの流量を調節し、600Wの高周波を入力してプラズマを発生させた。このときの成膜速度はおよそ1nm/secであり、成膜時に基板を約200℃に加熱した。

【0024】成膜した複合薄膜の構造は図1と非常に良く似たものであり、Co結晶粒子が柱状に成長し、その粒界にアモルファスの $\text{SiO}_2$ が析出しており、この場合にはCo結晶の平均粒子径は約35nmとさらに大きいことがわかった。

【0025】この膜厚50nmの複合膜を0.003規定の硝酸水溶液に5分間浸漬してCo相を溶解除去した。実施例1の場合と同様に、Co相がほぼ完全に溶出し、粒界の $\text{SiO}_2$ がメッシュ状に残留していた。

### 【0026】実施例4

実施例1と同様の手順で、厚さ2mmの Hastelloy 基板上に金属Coと $\text{SiO}_2$ の2相からなる複合薄膜を形成した。スパッタには、直径6インチの金属Coターゲットの上に1cm角の $\text{SiO}_2$ ガラスチップを置いた複合ターゲットを用いた。このとき、ターゲットの片面の全表面積のうち10%を占めるように $\text{SiO}_2$ 、ガラスチップの量を調節した。真空槽を $5 \times 10^{-6}$ Torrまで排気したのちにArガスを導入し、真空槽内部のガス圧が $2 \times 10^{-1}$ TorrになるようにArガスの流量を調節し、600Wの高周波を入力してプラズマを発生させた。このときの成膜速度はおよそ1nm/secであり、成膜時には基板の加熱やバイアス電圧の印加は行わなかった。

【0027】成膜した複合薄膜の構造は図1と非常に良く似たものであり、Co結晶粒子が柱状に成長し、その粒界にアモルファスの $\text{SiO}_2$ が析出しており、この場合のCo結晶の平均粒子径は約25nmであった。

【0028】この膜厚50nmの複合膜を0.003規定の硝酸水溶液に5分間浸漬してCo相を溶解除去した。実施例1の場合と同様に、Co相がほぼ完全に溶出し粒界の $\text{SiO}_2$ がメッシュ状に残留しており、Hastelloy 基板からの膜の剥離は殆ど認められなかった。

### 【0029】実施例5

実施例1と同様の手順で、厚さ5mmのアルミナ基板上に金属Coと $\text{SiO}_2$ の2相からなる複合薄膜を形成した。スパッタには、直径6インチの金属Coターゲット

の上に1cm角の $\text{SiO}_2$ ガラスチップを置いた複合ターゲットを用いた。このとき、ターゲットの片面の全表面積のうち10%を占めるように $\text{SiO}_2$ 、ガラスチップの量を調節した。真空槽を $5 \times 10^{-6}$ Torrまで排気したのちにArガスを導入し、真空槽内部のガス圧が $2 \times 10^{-1}$ TorrになるようにArガスの流量を調節し、600Wの高周波を入力してプラズマを発生させた。このときの成膜速度はおよそ1nm/secであり、成膜時には基板の加熱やバイアス電圧の印加は行わなかった。

【0030】成膜した複合薄膜の構造は図1に非常に良く似たものであり、Co結晶粒子が柱状に成長し、その粒界にアモルファスの $\text{SiO}_2$ が析出しており、Co結晶の平均粒子径は約19nmであった。

【0031】この膜厚50nmの複合膜を0.003規定の硝酸水溶液に5分間浸漬してCo相を溶解除去した。実施例1の場合と同様に、Co相がほぼ完全に溶出し、粒界の $\text{SiO}_2$ がメッシュ状に残留しており、アルミナ基板からの膜の剥離は殆ど認められなかった。

### 【0032】実施例6

実施例1と同様の手順で、厚さ0.8mmのポリエチレンフィルム基板上に金属Coと $\text{SiO}_2$ の2相からなる複合薄膜を形成した。スパッタには、直径6インチの金属Coターゲットの上に1cm角の $\text{SiO}_2$ ガラスチップを置いた複合ターゲットを用いた。このとき、ターゲットの片面の全表面積のうち10%を占めるように $\text{SiO}_2$ 、ガラスチップの量を調節した。真空槽を $5 \times 10^{-6}$ Torrまで排気したのちにArガスを導入し、真空槽内部のガス圧が $2 \times 10^{-1}$ TorrになるようにArガスの流量を調節し、600Wの高周波を入力してプラズマを発生させた。このときの成膜速度はおよそ0.8nm/secであり、成膜時には基板の加熱やバイアス電圧の印加は行わなかった。

【0033】成膜した複合薄膜の構造は図1に非常に良く似たものであり、Co結晶粒子が柱状に成長し、その粒界にアモルファスの $\text{SiO}_2$ が析出しており、Co結晶の平均粒子径は約26nmであった。

【0034】膜厚50nmの複合膜を0.003規定の硝酸水溶液に5分間浸漬してCo相を溶解除去した。実施例1の場合と同様に、Co相がほぼ完全に溶出し粒界の $\text{SiO}_2$ がメッシュ状に残留していた。ポリエチレンフィルムを基板とする場合、酸によるエッチング処理の過程でかなり顕著に膜の剥離が起こった。しかし、スパッタ法で複合膜を形成する前にポリエチレンフィルムの表面をコロナ放電処理あるいはシランカップリング剤で処理しておくことで剥離がかなり押さえられることがわかった。

### 【0035】実施例7

スパッタ法で100nmの厚さの金属Coを厚さ2mmの多孔質シリカ基板上に成膜した。成膜後の基板の表面

10

20

30

40

50



をダイヤモンド研磨装置で研磨し、シリカの細孔に詰まったCoを残して基板上のCo相を除去し、平滑な研磨面を得た。この基板上に金属CoとSiO<sub>2</sub>の2相からなる複合薄膜を形成した。スパッタには、直径6インチの金属Coターゲットの上に1cm角のSiO<sub>2</sub>、ガラスチップを置いた複合ターゲットを用いた。このとき、ターゲットの片面の全表面積のうち10%を占めるようにSiO<sub>2</sub>、ガラスチップの量を調節した。真空槽を5×10<sup>-8</sup>Torrまで排気したのちにArガスを導入し、真空槽内部のガス圧が2×10<sup>-1</sup>TorrになるようにArガスの流量を調節し、600Wの高周波を入力してプラズマを発生させた。成膜速度はおよそ0.8nm/secであり、成膜時には基板の加熱やバイアス電圧の印加は行わなかった。

【0036】成膜した薄膜の構造は図1に非常に良く似たものであり、Co結晶粒子が柱状に成長し、その粒界にアモルファスのSiO<sub>2</sub>が析出しており、Co結晶の平均粒子径は約26nmであった。

【0037】この膜厚50nmの複合膜を0.003規定の硝酸水溶液に5分間浸漬してシリカの細孔に詰まったCo相とその上に形成したCo-SiO<sub>2</sub>複合膜中のCo相を溶解除去した。実施例1の場合と同様に、Co相がほぼ完全に溶出し、粒界のSiO<sub>2</sub>がメッシュ状に残留しており、多孔質シリカ基板の細孔に詰まったCo相もほぼ完全に除去されていることがわかった。また、多孔質シリカ基板からの複合膜の剥離は殆ど認められなかった。

#### 【0038】実施例8

実施例1と同様の手順で、厚さ1.2mmのソーダライムガラス基板上に金属CoとSiCの2相からなる複合薄膜を形成した。スパッタには、直径6インチの金属Coターゲットの上に1cm角のSiC焼結体チップを置いた複合ターゲットを用いた。このとき、ターゲットの片面の全表面積のうち20%を占めるようにSiC焼結体チップの量を調節した。真空槽を5×10<sup>-8</sup>Torrまで排気したのちにArガスを導入し、真空槽内部のガス圧が2×10<sup>-1</sup>TorrになるようにArガスの流量を調節し、600Wの高周波を入力してプラズマを発生させた。成膜速度はおよそ0.9nm/secであり、成膜時には基板の加熱やバイアス電圧の印加は行わなかった。

【0039】成膜した複合薄膜の構造は図1に非常に良く似たものであり、Co結晶粒子が柱状に成長し、その粒界にアモルファスのSiCと考えられる相が析出した。このCo結晶粒子の平均粒子径は約35nmであった。

【0040】膜厚50nmの複合膜を0.003規定の硝酸水溶液に5分間浸漬してCo相を溶解除去した。実施例1の場合と同様に、Co相がほぼ完全に溶出し、粒界のSiCがメッシュ状に残留していた。

#### 【0041】実施例9

実施例1と同様の手順で、厚さ1.2mmのソーダライムガラス基板上に金属CoとZrB<sub>2</sub>の2相からなる複合薄膜を形成した。スパッタには、直径6インチの金属Coターゲットの上に1cm角のZrB<sub>2</sub>セラミックスチップを置いた複合ターゲットを用いた。このとき、ターゲットの片面の全表面積のうち20%を占めるようにZrB<sub>2</sub>セラミックスチップの量を調節した。真空槽を5×10<sup>-8</sup>Torrまで排気したのちにArガスを導入し、真空槽内部のガス圧が2×10<sup>-1</sup>TorrになるようにArガスの流量を調節し、600Wの高周波を入力してプラズマを発生させた。成膜速度はおよそ0.9nm/secであり、成膜時には基板の加熱やバイアス電圧の印加は行わなかった。

【0042】成膜した複合薄膜の構造は図1に非常に良く似たものであり、Co結晶粒子が柱状に成長し、その粒界にアモルファスのZrB<sub>2</sub>が析出しており、このCo結晶粒子の平均粒子径は約21nmであった。

【0043】膜厚50nmの複合膜を0.003規定の硝酸水溶液に5分間浸漬してCo相を溶解除去した。実施例1の場合と同様に、Co相がほぼ完全に溶出し、粒界のZrB<sub>2</sub>がメッシュ状に残留しており、ソーダライムガラス基板からの膜の剥離は殆ど認められなかった。

#### 【0044】

【発明の効果】以上詳述したように、本発明は、膜の一方の表面からもう一方の表面に一次的に貫通するナノメーターサイズの気孔を有する多孔質セラミックス膜であって、多孔質セラミックス膜がガラス、セラミックス、プラスチック又は耐熱金属の基板上に形成されていることを特徴とする多孔質セラミックス膜及びその製造方法に係るものであり、本発明によれば、圧力損失の少ない一次元貫通孔を有する多孔質セラミックス膜を提供することができる。また、本発明の多孔質セラミックス膜は多孔質セラミックス基板と組み合わせればセラミックスフィルタとして使用することができる。しかも、このセラミックスフィルタの材質は金属酸化物、金属炭酸化物、金属ホウ化物等から幅広く選べるので、2000℃付近の高耐熱性が要求される場合には金属炭化物、金属ホウ化物等の高融点材質を選択し、高温の酸化雰囲気中で使用する場合には金属酸化物を選択するというように使い分けることができる。また、本発明の多孔質セラミックス膜をスパッタ法とエッチングで作製すれば、基板材料に金属、ガラス、セラミックスの他プラスチックなどの有機材料等殆ど全ての材料の基板上に多孔質セラミックス膜を形成することができる。また、複合膜をスパッタ法で成膜する場合には、基板の表面形状は平坦でなくても成膜可能であり、数平方メートルに及ぶ大面積の基板上に均一に成膜することも可能である。

【0045】本発明の多孔質セラミックス膜と多孔質セラミックス膜を多孔質セラミックス基板と組み合わせた



セラミックスフィルタは単なるガス分離膜としてだけでなく、細孔径を目的に合わせて制御すれば一般の工場排気、火力発電所の排気ガス、自動車の排気ガス中に含まれる有害な微粒子の除去等に使用できる。また、液体中の微細粒子状物質、例えば、ウィルスのような極微小な微生物の分離、溶媒中に分散したコロイド状分子集団の分離、特定の分子のふるい分け等にも使用することができる。

【0046】さらに、膜の貫通気孔の表面を無機あるいは有機の触媒で修飾すれば、より活性の高い触媒膜を得ることが可能である。

【図面の簡単な説明】

【図1】 $\text{Co-SiO}_2$ 系試作試料を透過型電子顕微鏡により膜面に垂直な方向から観察した拡大写真。

【図2】本発明の多孔質セラミックス膜を多孔質セラミックス基板上に形成する手順の概略図。

\*

\*【図3】本発明において、ソーダライムガラス基板上に $\text{Co-SiO}_2$ 複合膜をスパッタ法で作成した後0.003規定の硝酸でエッチングしたものを膜の断面方向から見た走査型電子顕微鏡写真。

【図4】本発明による多孔質セラミックス膜の概要を示す斜視図。

【符号の説明】

(a) 多孔質セラミックス基板の断面図

(b) セラミックス基板上に金属膜を形成した状況  
(基板表面の細孔は金属で充填される)

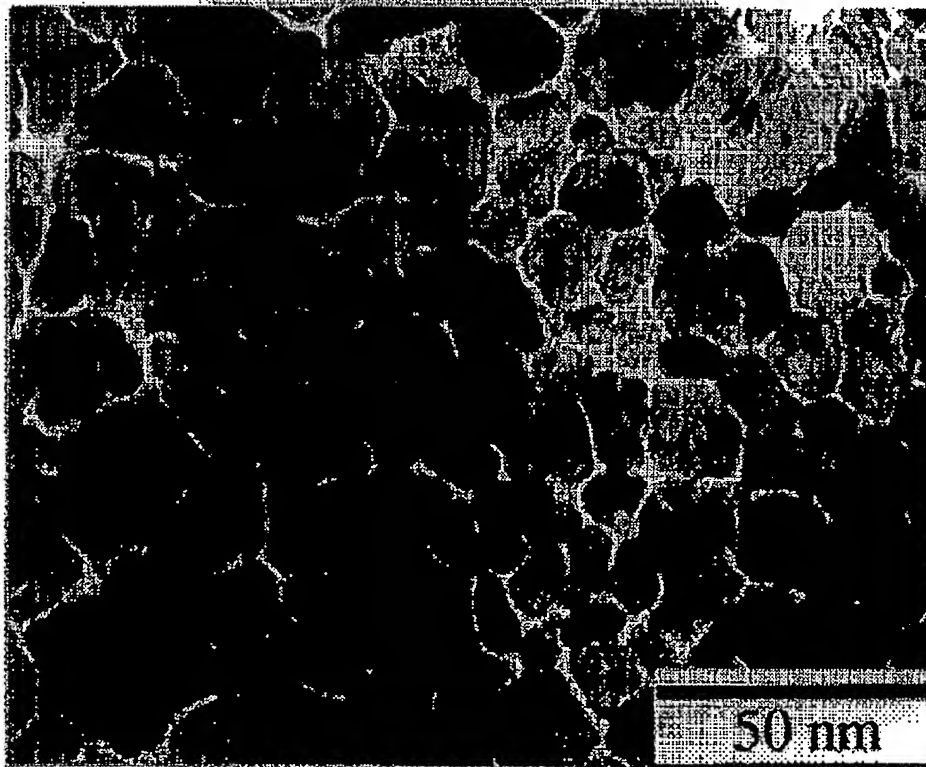
(c) セラミックス基板表面が現れるまで表面を研磨した状態

(d) (c)で得られた膜の上に本発明の金属・セラミックス複合膜を形成した状態

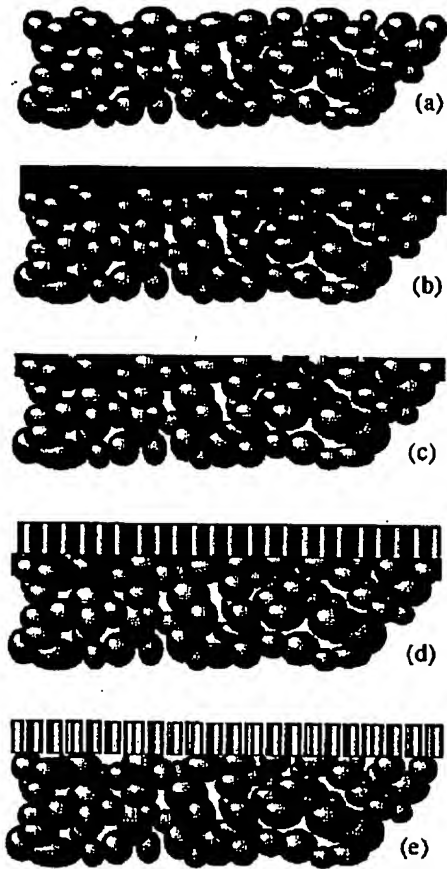
(e) 酸によるエッチングで金属を溶出した後の状態

【図1】

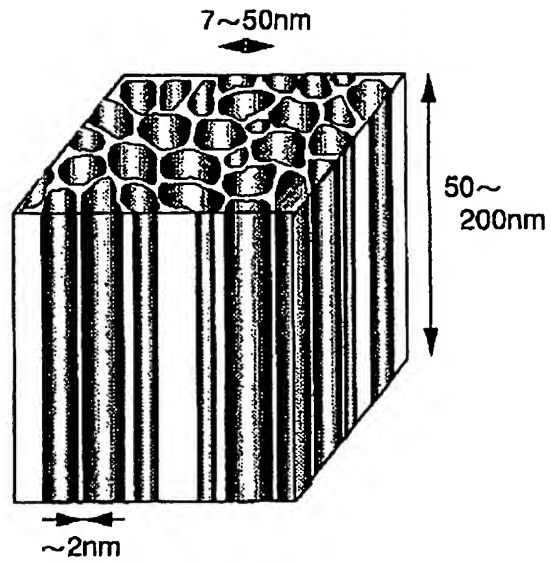
図面代用写真



【図2】



【図4】



【図3】

図面代用写真



## フロントページの続き

(51)Int.Cl. <sup>9</sup>	識別記号	弁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 3 F 1/00	1 0 3		C 2 3 F 1/00	1 0 3
// C 2 3 C 14/06			C 2 3 C 14/06	L
14/34			14/34	A

(72)発明者 近藤 新二	(72)発明者 平野 眞一
愛知県名古屋市名東区亀の井二丁目27番地	愛知県知多郡東浦町大字緒川字丸池台3番
ハーベストヒルズー社302	地2号

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☐ **FADED TEXT OR DRAWING**

☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKewed/SLANTED IMAGES**

☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**